

# 高せん断非外部加熱による乾燥 CNF/PP 複合材料の耐久性・リサイクル性に関する研究

ものづくり基盤技術課 川野優希、高松周一、山崎茂一、岡野 優、出村奈々海

## 1. 緒言

環境負荷低減のためプラスチックのリサイクルやバイオマスプラスチックの開発が進められている中、セルロースナノファイバー(CNF)は、天然由来の高分子材料であるため注目されている。CNF は高強度・高弾性率・低線膨張係数といった特徴から樹脂へのフィラー材料として期待されている。しかし、CNF は水分を含んだ材料であるため、疎水性熱可塑性樹脂との複合が困難となっている。また、セルロース分子同士は結合しやすく凝集物が発生する。凝集物は優れたフィラーとしての効果が活かせず強度低下の原因となる。

これまでに、CNF の凝集を防ぎながら乾燥させる前処理方法の検討を行った結果、セルロース混合可塑化成形装置を乾燥処理に用いることで高せん断を掛けながら短時間で処理した CNF の乾燥材(乾燥 CNF)が得られることを見出した。また、得られた乾燥 CNF と熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)の複合時に界面活性剤である無水マレイン酸変性 PP を用いることで引張特性・曲げ特性が向上することを明らかにした。しかし、複合材料の実用化を考えると耐久性やリサイクル性等の製品性能を評価することが重要であるが、研究例は少なく明らかにされていないのが現状である。

本研究では、セルロース混合可塑化成形装置を用いて処理した乾燥 CNF と PP の複合材料(PP/CNF)を作製し、耐久性の指標である疲労特性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

CNF は固形分 10 %となる中越パルプ工業株式会社製の含水 CNF(nanoforest-S / BB-S-1 (10 %))を用いた。熱可塑性樹脂にはポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製、H700: PP)を用いた。また、乾燥処理時には CNF の凝集を防ぐ目的でステアリン酸骨格を持つ分散剤を用いた。CNF と PP の界面強度の向上を目的とし乾燥 CNF と PP の混練時に無水マレイン酸変性ポリプロピレン(理研ビタミン株式会社製、リケエイド MG-441P: MAPP)を用いた。

### 2.2 試験および測定方法

CNF の乾燥処理にはセルロース混合可塑化成形装置(株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製、MF-1001R)を用いた。乾燥条件は、回転羽根の回転数を 2700 rpm とし、

水分が蒸発し CNF が粉体となって回転羽根のトルクが減少したところで乾燥処理を終了した。乾燥処理終了後、チャンバーを開け乾燥 CNF を回収した。また、分散剤の添加量は、CNF の固形分に対して 20 mass%とした。

### 2.3 混練方法および成形方法

乾燥 CNF と PP の混練には高混練二軸押出機(東芝機械株式会社製、TEM-48)を用いた。乾燥 CNF の含有量は CNF の固形分で複合材料総量に対して 5 mass%とした。乾燥 CNF と PP はドライブレンドし、混練条件はバーレル温度 180 °C、材料供給量 12 kg/h、スクリュー回転数 200 rpm とし、水冷した後ペレタイザーでペレット化した。また、界面活性剤の添加量は複合材料総量に対して 3 mass%とした。複合材料の成形には真空射出成形機(株式会社ソデック製、MS100)を用いて、疲労試験片の形状(ダンベル形、タイプ 1A 形)に成形した。成形条件は、樹脂溶融温度 180 °C、金型温度 40 °C、冷却時間 20 sec とした。また、比較材料とし PP のみを射出成形した試験片を用意した。

### 2.4 複合材料疲労特性評価方法

疲労試験には大型油圧サーボ疲労試験機(株式会社島津製作所製、EHF-UV200k2)を用いた。疲労試験は正弦波荷重下で荷重制御、周波数 10 Hz、最小荷重 0.05 N で行い、繰返し数 10<sup>7</sup> 回で試験を打ち切った。

### 2.5 疲労試験後の破面部近傍の X 線 CT 分析方法

疲労試験後の破面部近傍の X 線 CT 分析には、高分解能デスクトップ型 X 線 CT(BRUKER 社製、SKYSCAN 1272)を用いた。測定サンプルは疲労試験後の試験片の破断部から長さ 10 mm の部分を切り出したものを使用した。測定条件は、加速電圧 40 kV、空間分解能 16 μm、積算回数 2 回とし、回転角度 0.2 °毎に 360 °撮影を行った。

## 3. 実験結果および考察

Fig. 1 に疲労試験により得られた S-N 線図を示す。縦軸は振幅応力  $\sigma_a$ 、横軸は破断繰り返し数  $N_f$  である。●プロットは PP を、△プロットは PP/CNF(分散剤無)を、□プロットは PP/CNF(分散剤有)をそれぞれ示している。実線、破線および一点鎖線は、それぞれのデータを近似したものである。疲労試験の結果、PP/CNF (分散剤無)はすべての破断繰り返し数の範囲で PP よりも低強度側に位置しており 5 %の低下を示した。PP/CNF (分散剤有)はすべての破断繰り返し数の範囲で PP よりも高強度側に位置し

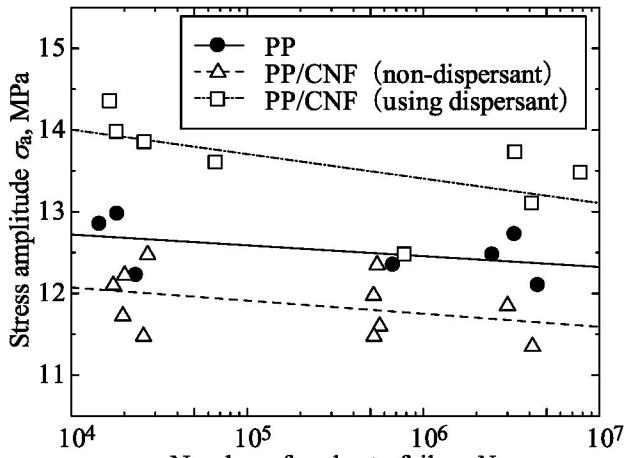


Fig. 1 S-N curves of PP and PP/CNF

ており高い疲労特性を有していることが分かった。破断繰り返し数  $10^4$  回から  $10^5$  回の間では PP よりも 10%、 $10^6$  回から  $10^7$  回の間では 8%高い値を示しており、高い荷重が負荷している方が CNF の補強効果が高いことを明らかにした。よって今回作製した乾燥 CNF は疲労特性において CNF のフィラー効果を発揮できることを見出した。

Fig. 2 に X 線 CT により得られた疲労試験後の破面部近傍の CT 像を示す。左段は分散剤無を、右段は分散剤有を示している。(a)は複合材料の表面を、(b)は複合材料内部の CNF を表示している。また、(c)は破面近傍の内部断面の一例を示している。PP/CNF(分散剤無)では(a)および(b)の CT 像より、多くの CNF の凝集物が発生しており、(c)では凝集物からき裂が発生している様子が確認された。一方、PP/CNF(分散剤有)では(a)および(b)の CT 像より、CNF の凝集物はほとんど確認されず、(c)でもき裂の発生は確認されなかった。そのため、分散剤添加により凝集物が減少したため疲労特性が向上したと考えられる。

#### 4. 結言

キーワード：セルロースナノファイバー、分散剤、強度評価、疲労特性、X 線 CT

### Study on Durability and Recyclability of Dry Cellulose Nanofiber / Polypropylene Composite Materials by High-shear and Non-external Heating

Core Manufacturing Technology Section; Yuki KAWANO, Shuichi TAKAMATSU, Shigekazu YAMAZAKI, Masaru OKANO and Nanami DEMURA

In this study, effect of cellulose nanofiber (CNF) dried by high shear and non-external heating on durability and recyclability of composite materials were investigated. Drying treatment of CNF was used by the cellulose mixing- plasticization molding machine. Kneading of dry CNF and PP were used by the high kneading twin screw extruder. It was found that fatigue fractures of dry CNF/PP composite material were higher than those of PP. Both fatigue fractures of dry CNF/PP composite materials and PP showed different aspects in a low cycle area and a high cycle area.

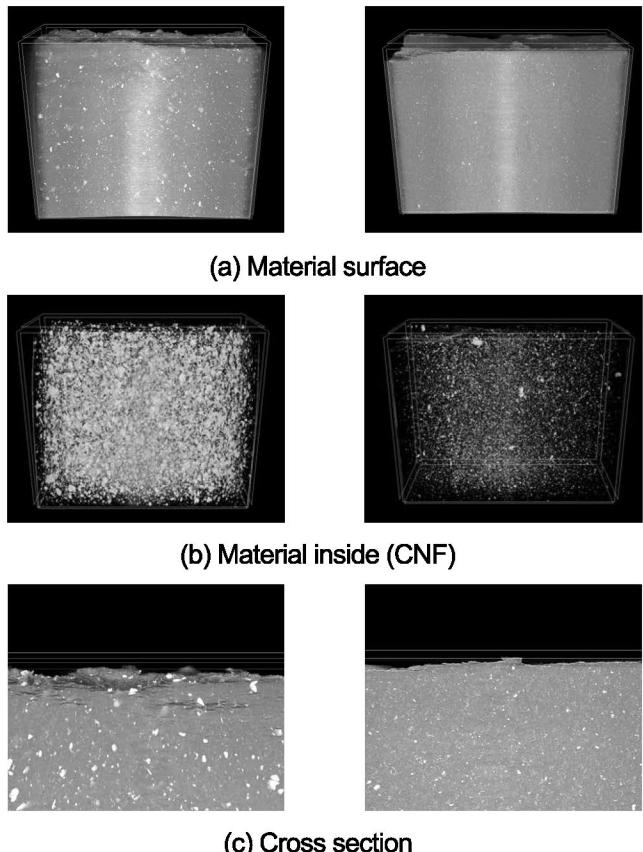


Fig. 2 X-ray CT images of composite materials after the fatigue test  
(left;non-dispersant, right;using dispersant)

高せん断非外部加熱により乾燥処理した乾燥 CNF と PP の複合材料について疲労試験を行った結果、分散剤を使用しなかった PP/CNF の疲労強度は PP よりも 5%の低下がみられたが、分散剤を使用した PP/CNF は最大で 10% の向上がみられた。X 線 CT 分析により疲労試験後の破面部近傍の CNF 分散状態を確認したところ分散剤を用いることで凝集物が減少していることを確認した。